

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10208296 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 08 . 98**

(51) Int. Cl

G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/00

(21) Application number: **09011559**

(22) Date of filing: **24 . 01 . 97**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **OGAWA SHUICHIRO**
TAKEGUCHI KEIGO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the optical constant of a specific wavelength region and to obtain a phase transition type information recording medium having excellent optical characteristics by controlling the attenuation constant k_a at the amorphous of an optical recording layer contg. at least Te to a specific range.

SOLUTION: This optical recording medium has the optical recording layer contg. at least Te on a substrate. In addition, the attenuation constant k_a at the amorphous of the optical recording layer is specified to ≤ 2.5 at a

wavelength of 400 to 500nm. If the attenuation constant at the amorphous is larger than 2.5, optical characteristics and recording and erasing characteristics may not be satisfied even when any film constitution is adopted. The attenuation constant at the amorphous suffices with ≤ 2.5 but is specified preferably to ≤ 0.5 . If the attenuation constant at the amorphous is smaller than 0.5, absorption decreases and the erasing characteristic is deteriorated. A larger capacity is obtainable by subjecting such recording medium to mark edge recording by using a short-wavelength laser.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-208296

(43)公開日 平成10年(1998)8月7日

(51)Int.Cl.⁶
G 1 1 B 7/24
7/00

識別記号
5 1 1
5 2 2

F I
G 1 1 B 7/24
7/00

5 1 1
5 2 2 A
Q

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-11559

(22)出願日 平成9年(1997)1月24日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 小川 周一郎

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 竹口 圭吾

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 波長400nm～500nmレーザに適した
光学特性をもつ記録消去特性にすぐれた短波長レーザ用
相変化型記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくともTeを含む光記録層
を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰
係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下と
なる短波長レーザ用相変化型情報記録媒体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくともTeを含む光記録層を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下であることを特徴とする短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【請求項2】 光記録層が、30ppm以上10000ppm以下の水素を含有することを特徴とする請求項1記載の短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【請求項3】 請求項1又は2の相変化型情報記録媒体に短波長レーザを用いてマークエッジ記録を行うことを特徴とする情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、400nm～500nm領域の集光したレーザにより、情報の記録、再生、消去が可能な光学式の相変化型情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の情報化社会に呼応して、情報の高度化、多量化が進んでおり、高性能大容量の記録媒体の研究開発が活発化している。このような大容量の記録媒体の一つが光ディスクであり、情報の記録、再生が可能な媒体として、CDやCD-R ROM等が現在大きな市場を形成している。一方、情報の記録、再生、消去が可能な書き換え型光記録材料としては、主として光磁気記録方式と相変化記録方式が知られている。相変化記録方式は、単一ビームでのオーバーライトが可能であり、かつ、それに用いる光学系も単純化できることから、実用化され、さらに、近年、相変化記録方式に用いられる媒体の高密度化の研究開発が急速に活発になってきている。

【0003】 また、近年、短波長半導体レーザの研究が急速に進展しており、400～430nm付近の波長をもつ半導体レーザが数年後には実用化される勢いである。レーザの波長が半分になることにより、同じ集光レンズを用いてもレーザビームを半分の径に絞ることが可能になり、その結果、面密度としての光ディスクの容量は4倍になる。そのため、400～430nmの波長に対応した優れた光学特性をもつ記録媒体の出現が期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 現在の相変化型記録方式に多く使用されている半導体レーザの波長は、680nmである。従って、現在商品化あるいは開発されている相変化記録媒体はこの波長に適した光学特性を有している。このような場合、通常はアモルファスの消衰係数と結晶の消衰係数の差が大きいので、アモルファスの反射率と結晶の反射率が大きく異なり、記録に必要な光学的コントラストを得ることができる。

【0005】 しかしながら、このような680nmの波長の半導体レーザに対応した記録媒体を、そのまま400nm～500nmの短波長半導体レーザ用の記録媒体として用いた場合、必要十分な光学特性を満足させることはできない。すなわち、記録消去特性あるいは安定性を確保した上で、光学特性を満足させることができない。これは主にアモルファスの消衰係数と結晶の消衰係数の差が小さくなることに起因している。そのため、相変化記録媒体の光記録層として実用化されている、少なくともTeを含む光記録層の光学定数（屈折率、消衰係数）をコントロールすることができる効果的な技術が開発されることが期待されていた。

【0006】 本発明は、上記事情に鑑みて開発されたもので、少なくともTeからなる光記録層を有する相変化型記録媒体において、400～500nm波長領域の光学定数をコントロールし、光学特性に優れた相変化型情報記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討した結果、前記光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaを特定の範囲にすることにより、上記目的が達成されることを見いだした。すなわち、本発明は、以下の発明を提供する。

（1）基板上に少なくともTeを含む光記録層を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下であることを特徴とする短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

（2）光記録層が、30ppm以上10000ppm以下の水素を含有することを特徴とする上記（1）記載の短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【0008】 ここで、さらに酸素及び/又は窒素を含有させることは本発明の好ましい態様である。

（3）上記（1）又は（2）の相変化型情報記録媒体に短波長レーザを用いてマークエッジ記録を行うことを特徴とする情報記録方法。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明の光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaは、波長400～500nmにおいて2.5以下であることが必須である。このアモルファスの消衰係数が2.5より大きいとどのような膜構成をとっても、よい光学特性および記録消去特性を満足させることができない。このアモルファスの消衰係数は、2.5以下であればよいが、好ましくは0.5以上である。このアモルファスの消衰係数が0.5より小さいと、吸収が小さくなるため、消去特性が劣化する。

【0010】 前記光記録層は、通常は、水素ガスを含む雰囲気中でスパッタすることによって作製できる。また、水素ガス導入管の外側にマイクロ波励起電極を配置して水素ラジカルを発生させて、スパッタ中に光記録層に水素を添加することも可能である。また、タンクステ

ンワイラーを加熱させ、水素ガスを解離させて水素ラジカルを発生させて、スパッタ中、光記録層に水素を添加することも可能である。

【0011】本発明の光記録層の代表的な作製方法としては、少なくともTeからなる合金ターゲットを水素を含む雰囲気下でスパッタする方法を挙げることができる。また、合金ターゲットではなく、それぞれの金属のターゲットを用いて共スパッタしてもよい。あるいは、水素含有の合金ターゲットを用いてスパッタすることもできる。

【0012】例えば、Ge、Te、Sbからなる合金ターゲット使用した場合は、それぞれの水素化物であるゲルマンガス、スチビンガス、水素化テルルなどを添加ガスとして用いることも可能である。更に酸素ガス、窒素ガスを用いて光記録層に酸素、窒素を水素と併せて含有させることができると、また、水素と酸素を光記録層に添加する場合は、スパッタ中の水分を用いることも可能である。水素と窒素を光記録層に添加する場合は、アンモニアなどの窒素水素化合物を使用することも可能である。

【0013】ここで、水素量が30 ppm以下であると、光学特性が十分に確保できないし、水素量が100 ppmより多いと、レーザ光が照射する際膜の劣化が激しく、また、あまりにもアモルファスの消衰係数が小さくなるため消去ができなくなる。好ましい水素量としては、50 ppm以上3000 ppmである。更に、酸素を添加する場合には、酸素と水素の量比が重要である。酸素量が多いと合金の酸化がひどく、記録消去特性が劣化し、使用することができない。

【0014】本発明で用いる光記録層の膜厚は、光学特性、記録消去特性によって考慮しなくてはならないが、一般的には10 nm以上50 nm以下であり、好ましくは、20 nm以上40 nm以下である。この膜厚が厚すぎると、記録感度が下がるため好ましくない。この膜厚が薄すぎると、記録消去の繰り返し安定性が極端に悪くなり、かつ、記録コントラストが下がり好ましくない。

【0015】本発明の光記録媒体で用いる基板としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ガラス、アルミニウム、セラミックスなどを用いることができる。また、光記録層の材料としては、結晶と非晶質との間で可逆的に相変化する少なくともTeを含む材料であればよい。少なくともTeを含有する光記録層としては、GeTe、Ge-Te-Sb、In-Sb-Te-Ag、Ge-Se-Sb、In-Sb-Te、In-Se-Teなどを好ましいものとして挙げることができる。更に好ましくは、Ge-Te-Sb、In-Sb-Te-Agを挙げることができる。これらの光記録層に添加されるその他の材料としては、さまざまな材料を挙げることができる。このような材料としては、Al、Si、S、Ar、K、Ca、Ti、Cr、Mn、F

e、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Br、Ba、Pt、Au、Pb、Bi、C、N、O、F、Bなどを挙げることができる。また、前述の記録層にさまざまな有機物を添加させることもできる。

【0016】本発明の光記録媒体を構成する、記録層以外の層としては記録層を挟む上層保護層、下層保護層や反射層などを挙げることができる。また、必要ならば更に多層にすることも可能である。保護層の材料としては

10 ZnS・SiO₂、Ta₂O₅、SiO₂、SiO、Al₂O₃、AlN、ZrO₂、TiO₂、MgO、GeO₂、Si₃N₄、ZnS、ZnTe、BNなどを用いることができるが、更にCなどや他にも耐湿性に優れた材料、記録層との密着性に優れた材料やレーザによる記録・消去の際の熱的効果が大きいものを使用することができる。

【0017】反射層の材料としてはAl、Al-Ti、Al-Cr、Au、Cu、Siなどを示すことができ、再生信号の增幅効果やレーザ照射によって生ずる熱の拡散効果があるものが好ましい。光記録媒体の作製方法としては、射出成型などで片面にグループあるいはピットなどが形成されている基板にスパッタあるいは蒸着などで保護膜下層、光記録層、保護膜上層、反射層などを積層する。ここで用いられる基板の厚みとしては、0.6 mm、1.2 mmが最も一般的である。

【0018】本発明において用いられる短波長レーザとしては、400～500 nmの発振波長をもつレーザであり、ガスレーザ、半導体レーザ、固体レーザあるいは非線形光学材料を装備したレーザなどを挙げることができる。現状ではArレーザ、非線形光学材料を装備したレーザを使用することができるが、将来的には、400～500 nmに発光波長をもつ半導体レーザも使用可能である。

【0019】マークエッジ記録とは、レーザで記録したピットのエッジを情報信号として用いる方法であり、CD、CD-ROM、DVD、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAMなどの光ディスクの記録方式である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の情報記録媒体およびその情報記録媒体の光記録膜の成膜方法について例示する。

(測定解析法) 水素量の測定は二次イオン質量分析装置(SIMS: 日立製作所製イオンマイクロアナライザーIMA-3)を用いた。但し、二次イオン質量分析装置のみでは絶対量は測定できないので、標準サンプルを不活性ガス融解法(堀場製作所製EMGA-621)を用いて一度水素量を測定し、この値を指標にしてSIMSから水素量を決定した。ここでいう量は質量比である。酸素が存在しているかどうかはやはりSIMSを用いて測定した。窒素はX線光電子分光(XPS: VGInst

ruments INC. 製 E S C A L A B 2 0 0 - X) を用いて測定した。また、前述の不活性ガス融解法（堀場製作所製 EMG A - 6 5 0 ）を用いると酸素、窒素の定量も可能である。

【0021】光学定数の測定法は分光エリプソ装置を用いて測定した。サンプルとしてはシリコンウエハーなどの平滑な基板上に光学定数のわかっている前述の保護膜を積層したのちその後更に光記録膜を積層させたサンプルあるいはまた更にこのサンプル上に保護膜を積層したサンプルを分光エリプソ用測定サンプルとして用いることができる。あるいは、作製した情報記録媒体を適切に不要な層を除去することにより、光記録層の光学定数を測定できるサンプルを作製することも可能である。本発明の光学定数測定には J. A. WOOL L A M J A P A N 製の自動多入射角分光エリプソメータ (V A S E) とそのエリプソメトリーデータ解析ソフトウェア (W V A S E 3 2) を用いて測定した。使用入射角は 7 0 ° 、 7 5 ° 、 8 0 ° の 3 種類を用いた。通常の波長測定領域は 3 0 0 n m 以上 1 7 0 0 n m で行ったが、最低 4 0 0 n m ~ 5 0 0 n m まで測定できれば良い。ここでいう光学定数とは複素屈折率であり、屈折率と消衰係数を示す。

【0022】

【実施例1】厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板上にスパッタ法を用いて、下層保護層、光記録層、上層保護層、反射層の順に積層した。下層保護層、上層保護層としては Z n S + S i O 2 を用いた。光記録層としては S b - T e - G e 系合金を用いた。この際、スパッタガスとしては A r ガスに 10% の水素ガスを含有する混合ガスを用いた。反射層としてはアルミ合金を用いた。光記録層以外の層を作製する際のスパッタガスは A r ガスのみを使用した。各層の膜厚はそれぞれ基板側から順に 1 7 0 n m 、 3 0 0 n m 、 1 2 0 n m 、 1 5 0 0 n m とした。次にこの上に UV 硬化樹脂を 5 μ m 塗布し、 UV で硬化させ、短波長用光ディスクサンプル A 1 を作製した。また、光学定数を測定するサンプルを作製した。シリコンウエハー上にスパッタ法を用いて、光ディスクサンプル A 1 を作製した条件と全く同じ条件で下層保護層、光記録層、上層保護層の順に積層した。それぞれの膜厚は 7 0 0 n m 、 3 0 0 n m 、 1 2 0 n m であった。このサンプルを分光エリプソ用いて光記録層の光学定数を測定した。保護層の光学定数は予め測定しておきその値を用いて測定、解析を実施した。波長 4 9 0 n m におけるアモルファスサンプルの屈折率、消衰係数はそれぞれ 2.6 、 1.2 であった。更に、このサンプルを 275 度、 10 分でオーブンを用いて加熱処理をして再度、屈折率、消衰係数を測定した。結晶サンプルの屈折率、消衰係数はそれぞれ、 1.5 、 2.4 であった。短波長用光ディスクサンプル A 1 をアルゴンレーザ（波長 4 8 8 n m ）を光源とする記録再生装置に装着し、記録

再生消去特性の測定を行った。その結果、 4 8 8 n m における記録パワー及び消去パワーがそれぞれ、 8 mW 及び 4 mW で C N 比 5 2 d B 、消去率 - 2 6 d B を得た。水素ガスの量は S I M S を用いた測定したところ 2 6 4 5 p p m であった。

【0023】

【比較例1】実施例1と全く同様な方法で光ディスクサンプル A 2 を作製した。但し、今回は光記録層を積層する際のスパッタガスは A r ガスのみである。この際の記録パワー及び消去パワーは 8.5 mW 及び 4 mW で、 C N 比 4 4 d B 、消去率 - 2 8 d B を得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ 3.0 、 2.7 であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ 2.0 、 3.9 であった。水素ガス量は S I M S を用いて測定したところ 2 5 p p m であった。

【0024】

【実施例2】実施例1と同様に短波長用光ディスクサンプル A 3 を作製した。但し、今回は光記録層を作製する際のスパッタガスとしては A r ガスに水素ガスと酸素ガスを添加した。作製した膜中の水素量は 3 4 5 p p m であった。酸素量は S I M S から A r ガスのみで作製したサンプルに比べ 2 倍の酸素の存在が確認された。この際の記録パワー及び消去パワーは 8 mW 及び 4.2 mW で、 C N 比 5 2 d B 、消去率 - 2 7 d B を得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ 3.2 、 1.7 であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ 1.4 、 2.0 であった。

【0025】

【実施例3】実施例1と同様に短波長用光ディスクサンプル A 4 を作製した。但し、今回は光記録層を作製する際のスパッタガスとしては A r ガスに水素ガスと窒素ガスを添加した。作製した膜中の水素量は 1 5 2 3 p p m であった。窒素量は X 線光電子分光装置の分析で 0.4 % であった。この際の記録パワー及び消去パワーは 7.5 mW 及び 3.7 mW で、 C N 比 5 1 d B 、消去率 - 2 7 d B を得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ 3.0 、 1.6 であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ 1.8 、 2.4 であった。

【0026】

【比較例2】実施例1と全く同様な方法で光ディスクサンプル A 5 を作製した。但し、今回は光記録層を積層する際のスパッタガスは A r ガス (60%) と水素ガス (40%) である。この際の記録パワーは 6.5 mW で 4 4 d B であったが消去比は最高で 1 0 d B しかでておらずほとんど消去できていなかった。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ 2.7 、 0.45 であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ 2.2 、 1.1 であった。水素ガス量は S I M S を用いて測定したところ 1 1 2 2 5 p p m であった。

【0027】

【発明の効果】本発明により、適切な光学定数をもち、記録消去、安定性などのバランスがとれた短波長レーザ用として特に優れた相変化型情報記録媒体が提供され、*

*この短波長レーザ用相変化型情報記録媒体に短波長レーザを用いてマークエッジ記録を行うことにより、大容量化が可能となる。